

Verfahren und Anordnung zur Bestimmung von Wasserinhaltsstoffen

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung von Wasserinhaltsstoffen gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 sowie eine Anordnung zur Durchführung des Verfahrens.

Es ist bekannt, zur Bestimmung des Gehaltes an bestimmten Wasserinhaltsstoffen – und damit der Qualität von Wasser – eine Probe in einer Atmosphäre eines mit Sauerstoff angereicherten inerten Transportgases zu verdampfen und zu verbrennen und das hierbei erhaltene Verbrennungsgasgemisch einem zum Nachweis von Kohlendioxid, Stickoxiden etc. geeigneten Detektor zuzuführen. Als Detektoren haben sich (neben anderen) Infrarotdetektoren für den Kohlenstoffgehalt, spezielle Chemolumineszenzdetektoren für den Stickoxidgehalt und sogenannte coulometrische Detektoren für den Halogenidgehalt bewährt.

Große Verbreitung haben die auf der Verbrennung einer Wasserprobe beruhenden Nachweisverfahren für die Erfassung des Gehaltes an organischen Inhaltsstoffen – des sogenannten TOC (total organic carbon) – erlangt. Hierbei wird üblicherweise eine kleine Wassermenge mit dem Transportgas einem auf eine vorbestimmte Temperatur aufgeheizten Ofen zugeführt, wo sie nahezu schlagartig verdampft und verbrennt, und das Verbrennungsgas wird einem NDIR-CO₂-Detektor zugeführt. Dessen CO₂-Gehalts-Messergebnis stellt ein Maß für den C-Gehalt der Wasserprobe dar.

Eine Ausführung dieses Verfahrens und eine entsprechende Apparatur sind in DE 43 44 441 C2 beschrieben. Eine zur Messung sehr niedriger TOC-Werte – etwa in hochreinem Wasser bzw. hochreinen Lösungen für medizinische Anwendungen – modifizierte Anordnung ist in der EP 0 684 471 A2 beschrieben.

Mit diesen Verfahren wird nicht ohne weiteres der interessierende TOC, sondern grundsätzlich der Gesamt-Kohlenstoffgehalt des Wassers (TC = total carbon) be-

- 2 -

stimmt, der neben dem TOC den Anteil an anorganischen Kohlenstoffverbindungen (TIC = total inorganic carbon) umfasst. Diese werden daher zur Bestimmung des TOC in einem vorgeschalteten Abtrennschritt (sog. Strippen) abgetrennt; vgl. dazu etwa die DE 39 42 229 C2 (mit weiteren Literaturhinweisen).

5

Bei der Abtrennung des anorganischen Kohlenstoffs durch Austreiben tritt das weitere Problem auf, dass austreibbarer bzw. flüchtiger organischer Kohlenstoff (POC bzw. VOC = volatile organic carbon) ebenfalls aus der Probe entfernt wird. In DE 43 09 646 A1 werden daher ein Verfahren und eine Untersuchungsanordnung des oben skizzierten Typs vorgeschlagen, bei denen der POC-Gehalt getrennt gemessen und zur Gewinnung korrekter POC-Messwerte ungewollt mit ausgetriebenen Kohlenstoffverbindungen durch ein spezielles Adsorberagens abgefangen wird.

Bei Messverfahren und -vorrichtungen der genannten Art ist in bestimmten Abständen eine Kalibrierung mit Kalibrierproben erforderlich, die einen exakt bekannten Anteil des zu bestimmenden Inhaltsstoffes aufweisen, um beispielsweise Langzeitdrifts der Detektoren erfassen und – falls vorhanden – durch entsprechende Änderungen des Auswertungsalgorithmus kompensieren zu können. Es gibt industrielle Anwendungsfälle, in denen eine solche Kalibrierung in nicht zu langen Zeitabständen durchgeführt werden sollte, weil das in ihnen eingesetzte Wasser kompromisslos und zuverlässig höchsten Reinheitsanforderungen genügen muss. So ist beispielsweise in der pharmazeutischen Industrie eine mit Reinstwasser, dessen TOC-Gehalt einen bestimmten Grenzwert überschreitet, hergestellte Produktionscharge zu verwerfen. Bei Feststellung einer solchen Unregelmäßigkeit im Zuge einer Kalibrierung der Messapparatur muss dann die gesamte Produktionsmenge seit der letzten Kalibrierung verworfen werden, was zu sehr hohen finanziellen Einbußen beim Hersteller führen kann.

Zur Vermeidung zu starker stoßartiger Druckbelastungen der Analysenapparatur durch ein Verpuffen im heißen Ofen müssen die zugeführten Wasserprobenmengen sehr klein gemacht werden, was den Einsatz präziserer Dosiertechnik voraussetzt. Für die oben erwähnten Kalibrierungen mit Wasserproben, die einen sehr geringen und exakt definierten Anteil des zu erfassenden Wasserinhaltsstoffes enthalten

- 3 -

(sogenannte "Nullwasserlösungen") wirft das zusätzliche Probleme auf: Jede kleinste Verunreinigung eines verwendeten Gefäßes, Dosiermittels etc. kann beim Kalibrierungsvorgang hochgradig verfälschernd wirken. Dies verschärft die ohnehin problematische Situation, dass bei Nullwasser-Konzentrationen des relativen Inhaltsstoffes (z.B. Kohlenstoff) unterhalb von 1 mg/l ein exakter Ansatz der Kalibrierlösungen und speziell auch die exakt gradierte Einstellung verschiedener Inhaltsstoffe-Konzentrationen schon deshalb problematisch ist, weil das "Verdünnungswasser" ebenfalls nicht völlig rein ist.

- 10 Im übrigen sind die erwähnten Kalibrierungsprozeduren unter Einsatz von Kalibrier- bzw. Nullwasserlösungen auch arbeitsaufwendig und erfordern den Einsatz von qualifiziertem Fachpersonal, und hinzu kommt noch eine relativ große Störungsanfälligkeit aufgrund von Umgebungseinflüssen. Im Grunde ist im genannten Konzentrationsbereich die Gewährleistung von Reinstraumbedingungen erforderlich,
- 15 lich, einschließlich der entsprechenden Klimatechnik und Bekleidung des Personals.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, ein kostengünstiges und für den Routinebetrieb geeignetes Verfahren mit hoher Messgenauigkeit zur spezifischen Bestimmung von Wasserinhaltsstoffen, speziell des TOC in hochreinem Wasser für

20 pharmazeutische Prozesse, sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens anzugeben.

Die Aufgabe wird hinsichtlich ihres Verfahrensaspekts durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und hinsichtlich des Vorrichtungsaspekts durch eine

25 Vorrichtung mit den Merkmalen des Anspruchs 8 gelöst.

Die Erfindung schließt den wesentlichen Gedanken ein, in grundlegende Abkehr von der bisherigen Praxis beim gattungsgemäßen Verfahren eine Kalibrierung nicht mehr mit einer Probe im gleichen Aggregatzustand wie die Messprobe – also einer

30 Kalibrier- oder Nullwasserlösung -, sondern mit einem Kalibriergas auszuführen. Diese Idee fußt auf der Überlegung, dass auch ein Gas mit einer vorbestimmten Menge des zu erfassenden Inhaltsstoffes einer zu prüfenden Wasserprobe (etwa Kohlenstoff) dotiert werden kann. Weiterhin gehört hierzu die Überlegung, dass ein

- 4 -

solches Kalibriergas mit präzise vorbestimmter Dotierung mit bekannten Technologien relativ leicht und kostengünstig herstellbar und im Laborbetrieb auf einfache Weise und hochgradig frei von Umwelteinflüssen handhabbar ist.

- 5 Mit der Erfindung werden insbesondere in industriellen Prozessen, in denen kontinuierlich Reinstwasser mit sehr geringer und strikt begrenzter Konzentration an bestimmten Inhaltsstoffen zur Verfügung stehen muss, erhebliche Vorteile erreicht: Die relativ leichte Handhabung ermöglicht in unaufwendiger Weise Kalibrierungen in kurzen Abständen, ohne dass hierzu aufwendige Maßnahmen zur Abschirmung
10 von Umwelteinflüssen (Reinstraumbedingungen, spezielle Bekleidung und Verhaltensweisen des Personals und der Einsatz von qualifiziertem Analysepersonal) erforderlich wären. Zudem sind die gasförmigen Kalibrierproben – jedenfalls nach Etablierung des vorgeschlagenen Verfahrens – kostengünstig verfügbar.
- 15 In einer besonders bedeutsamen Ausführungsvariante des Verfahrens wird zur Bestimmung des Gehaltes von Messproben an organischem Kohlenstoff (TOC) ein Kalibriergas mit einem vorbestimmten CO₂-Gehalt eingesetzt. Diese Anwendung ist besonders wichtig in der pharmazeutischen Industrie, wo bei vielen Verfahren Reinstwasser mit einem streng limitierten TOC-Gehalt eingesetzt werden muss und
20 Produkte, die unter Einsatz von Wasser mit erhöhtem TOC-Gehalt hergestellt wurden, zu verwerfen sind.

In einer bevorzugten Verfahrensführung wird eine vorbestimmte Menge des Kalibriergases durch Befüllung eines Reservoirs, insbesondere Schlauchabschnittes, mit
25 bekanntem Volumen unter Atmosphärendruck oder mit Druckkompensation eingestellt, welches nach Befüllung mit dem Kalibriergas vom Transportgasstrom durchströmt. Hiermit werden an sich bekannte Loop-Injektionsverfahren und -anordnungen, bei denen auch die Messproben zunächst in einem entsprechenden Reservoir (Schlauchabschnitt) gesammelt und dann dem Verbrennungsofen zugeführt
30 werden, erfindungsgemäß verbessert und die o.g. Vorteile erreicht.

In einer weiteren vorteilhaften Verfahrensführung ist vorgesehen, dass im Rahmen einer Kalibrierungsprozedur ein mehrmaliger Eintrag von Kalibriergas in das Ver-

brennungsgefäß, mit jeweiliger Erfassung des Wasserinhaltsstoffes im Detektor, erfolgt. Hiermit kann den üblichen Kalibrierungs-Vorschriften entsprochen werden, die eine statistische Auswertung über mehrere Messpunkte vorsehen. In einer Fortbildung dieser Ausführungsform zeichnet sich das Verfahren dadurch aus, dass
5 eine mehrschrittige Kalibrierung mit einer Mehrzahl verschiedener Kalibriergase ausgeführt wird, welche unterschiedliche vorbestimmte Anteile des zu bestimmen-
den Elementes enthalten. Dies stellt eine besonders einfache, schnelle und wenig fehleranfällige Realisierung der (an sich bekannten und in DIN- bzw. EN-Vorschriften vorgeschriebene) Kalibrierung an mindestens fünf Konzentrations-Punkten auf
10 einer linearen Geraden dar.

Was die Auswertung der erfindungsgemäßen Kalibrierungs-Messungen angeht, so wird in zweckmäßiger Weise die Fläche unter einem Messsignalpeak am Detektor integriert und auf den vorbestimmten Gehalt des Elementes im Kalibriergas nor-
15 miert. Speziell erfolgt die Normierung unter Einsatz eines vorbestimmten Korrekturfaktors.

Die vorrichtungsseitigen Aspekte der Erfindung korrespondieren im wesentlichen zu den oben ausgeführten Verfahrensaspekten und werden insoweit hier nicht nochmals dargestellt. Die Bereitstellung der Kalibriergase erfolgt zweckmäßigerweise in
20 industrieüblicher Verpackung, also in an sich bekannten Druckgasflaschen. Bei der oben erwähnten Loop-Variante ist mindestens eine solche Flasche an einen vorbestimmten Schlauchabschnitt der Apparatur an der Eingangsseite des Erhitzungsgefäßes (Verbrennungsofens) anschließbar; zweckmäßigerweise sind zur Realisierung
25 der ebenfalls oben erwähnten Mehrpunkt-Kalibrierung dort mehrere Gasflaschen wahlweise anschließbar, die den relevanten Inhaltsstoff in unterschiedlicher Konzentration (ppm, ppw) enthalten. Der Anschluss kann in einfacher Weise durch übliche Absperrventile bzw. die Absperr- und Reduzierventile der Gasflaschen, in Verbindung auch mit anordnungsseitigen Mehrwegeventilen, erfolgen.

30

Für den oben erwähnten wichtigen Einsatzfall der TOC-Bestimmung in Prozesswasser (Reinstwasser) ist die Anbindung von Kalibriergasflaschen an die Analysenanordnung vorgesehen, die CO₂ in vorbestimmter Konzentration in hochreinem N₂

- 6 -

oder hochreiner Luft enthalten. Es versteht sich, dass bei Messanordnung für andere Wasserinhaltsstoffe entsprechende andere Kalibriergas-Zusammensetzungen einzusetzen sind.

- 5 Vorteile und Zweckmäßigkeiten der Erfindung ergeben sich im übrigen aus den abhängigen Ansprüchen sowie der nachfolgenden Beschreibung eines bevorzugten Ausführungsbeispiels anhand der Figur.

Die einzige Figur zeigt eine Prinzipdarstellung einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Anordnung in einem ersten Betriebszustand.

Die Figur zeigt eine TOC-Messanordnung 1 zur Erfassung des Gehaltes einer Prozesswasserprobe an organischem Kohlenstoff, deren Kernstücke ein thermischer Reaktor 3 zum thermischen Aufschluss von Wasserproben und ein Infrarotdetektor 5 zur Erfassung des CO₂-Gehaltes der den Reaktor 3 verlassenden Reaktionsprodukte und somit zur (indirekten) Bestimmung des TOC-Gehaltes in Wasserproben 7 sind. Die Wasserproben 7 gelangen über ein (optionales) Druckreduzierventil 9 und ein Mehrwegeventil 11 zunächst in eine Dosierschleife (Loop) 13 und werden bei einem Messvorgang von dort – in geeigneter Stellung der Mehrwegeventile 15, 17, 19 und 21 - durch einen Transport- bzw. Trägergasstrom 23 in den Reaktor 3 eingetragen und dort schlagartig erhitzt und verbrannt. Der Trägergasstrom 23 wird über eine Förderpumpe 25 und ein mit einer Druckmesseinrichtung 27 ausgestattetes Druckreduzierventil 29 sowie eine Volumenstrom-Messeinrichtung 31 und ein Rückschlagventil 33 zum ersten Mehrwegeventil 15 geführt.

25 Ausgangsseitig des Reaktors 3 ist zunächst ein Reaktionsgas-Kühler 35 angeordnet, der zwei Stufen 35a, 35b aufweist und aus dem daher zwei Kondenswasserströme 37a, 37b austreten, die jeweils über eine Peristaltik-Pumpe 39a, 39b abgeführt werden. Das insoweit entwässerte Reaktionsgas wird dann über ein Aerosolfilter 41 und eine Säurefalle 43 zu einer Massendurchsatz-Steuerung 45 geführt. Er gelangt von dort schließlich über ein Luftfilter 47 zum bereits erwähnten IR-Detektor 5 und verlässt die Anlage über eine ausgangsseitige Volumenstrom-Erfassungseinrichtung 49.

- 7 -

Anstelle einer als Messprobe dienenden Wasserprobe 7 kann, zur Realisierung eines Kalibrationsvorganges, dem Reaktor auch ein Kalibriergas 51 im Trägergasstrom 23 zugeführt werden. Zu diesem Zwecke ist an das Mehrwegeventil 11 eine
5 (hier symbolisch dargestellte) Kalibriergasflasche 53 angeschlossen. In einer deren Ausgang mit dem nachgeschalteten Mehrwegeventil 17 verbindenden Stellung des Mehrwegeventils 11 wird dann anstelle einer flüssigen Messprobe 7 eine gasförmige Kalibrierprobe 51 in die Loop 13 eingeleitet. Nachdem diese befüllt ist, kann – analog zum normalen Messvorgang – durch geeignete Stellung der Mehrwegeventil-Gruppe 15, 17, 19 und 21 die Kalibrierprobe in den Reaktor eingetragen werden.
10 Sie wird dort in gleicher Weise wie eine Messprobe umgesetzt, und das Erfassungsergebnis am IR-Detektor 5 wird mit einem auf die gasförmige Kalibrierprobe zugeschnittenen Auswertungsprogramm ausgewertet. Im Ergebnis der Auswertung der Kalibriermessung wird ggf. auch das Auswertungsprogramm für die Messproben-Auswertung zur Kompensation von zwischenzeitlich aufgetretenen Nulllinienverschiebungen o.ä. modifiziert. Damit wird eine gleichbleibende Erfassungsgenauigkeit der TOC-Messanordnung 1 gewährleistet.

Die Ausführung der Erfindung ist nicht auf dieses Beispiel beschränkt, sondern
20 ebenso in einer Vielzahl von Abwandlungen der konkreten Messanordnung wie auch hinsichtlich der zu bestimmenden Wasserinhaltsstoffe und der einzusetzenden (gasförmigen) Kalibrierproben möglich.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bestimmung eines Wasserinhaltsstoffes, insbesondere des Ge-
haltes an organischem Kohlenstoff und/oder Stickstoff, bei dem eine wässri-
ge Probe in mindestens einem mit einer Heizeinrichtung versehenen Erhit-
zungsgefäß verdampft und verbrannt und das Verbrennungsprodukt in einem
Transportgasstrom einem Detektor zur Konzentrationsbestimmung einer gas-
förmigen Verbindung des Wasserinhaltsstoffes zugeführt wird,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass
eine Kalibrierung mit einer vorbestimmten Menge eines Kalibrier gases aus-
geführt wird, welches das dem Wasserinhaltsstoff entsprechende Element,
insbesondere Kohlenstoff und/oder Stickstoff, in vorbestimmter Konzentrati-
on enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass
zur Bestimmung des Gehaltes von Messproben an organischem Kohlenstoff
(TOC) ein Kalibrier gas mit einem vorbestimmten CO₂-Gehalt eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass
eine vorbestimmte Menge des Kalibrier gases durch Befüllung eines Reser-
voirs, insbesondere Schlauchabschnittes, mit bekanntem Volumen unter At-
mosphärendruck oder mit Druckkompensation eingestellt wird, welches nach
Befüllung mit dem Kalibrier gas vom Transportgasstrom durchströmt wird.
4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass
im Rahmen einer Kalibrierungsprozedur ein mehrmaliger Eintrag von Kali-
brier gas in das Verbrennungsgefäß, mit jeweiliger Erfassung des Wasserin-
haltsstoffes im Detektor, erfolgt.

- 9 -

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Fläche unter einem Messsignalpeak am Detektor integriert und auf den
vorbestimmten Gehalt des Elementes im Kalibriergas normiert wird.

5

6. Verfahren nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Normierung unter Einsatz eines vorbestimmten Korrekturfaktors erfolgt.

- 10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, dass
eine mehrschrittige Kalibrierung mit einer Mehrzahl verschiedener Kalibrier-
gase ausgeführt wird, welche unterschiedliche vorbestimmte Anteile des zu
bestimmenden Elementes enthalten.

15

8. Anordnung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorangehenden
Ansprüche, mit einer Messproben-Zuführeinrichtung, einem Erhitzungsgefäß,
einer Transportgasquelle, einer ausgangsseitig des Erhitzungsgefäßes ange-
ordneten Detektoreinrichtung und einem das Erhitzungsgefäß eingangsseitig
mit der Transportgasquelle verbindenden Strömungsweg, an den die Mess-
proben-Zuführeinrichtung absperrbar angeschlossen oder anschließbar ist,
dadurch gekennzeichnet, dass
in den Strömungsweg des Transportgasstromes mindestens ein Kalibriergas-
Reservoir eingebunden oder einzubinden ist.

20

25

9. Anordnung nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet, dass
an den Strömungsweg des Transportgases mindestens eine das Kalibriergas,
insbesondere ein Kalibriergas mit vorbestimmter CO₂-Konzentration, enthal-
tende Gasflasche absperrbar angeschlossen ist.

30

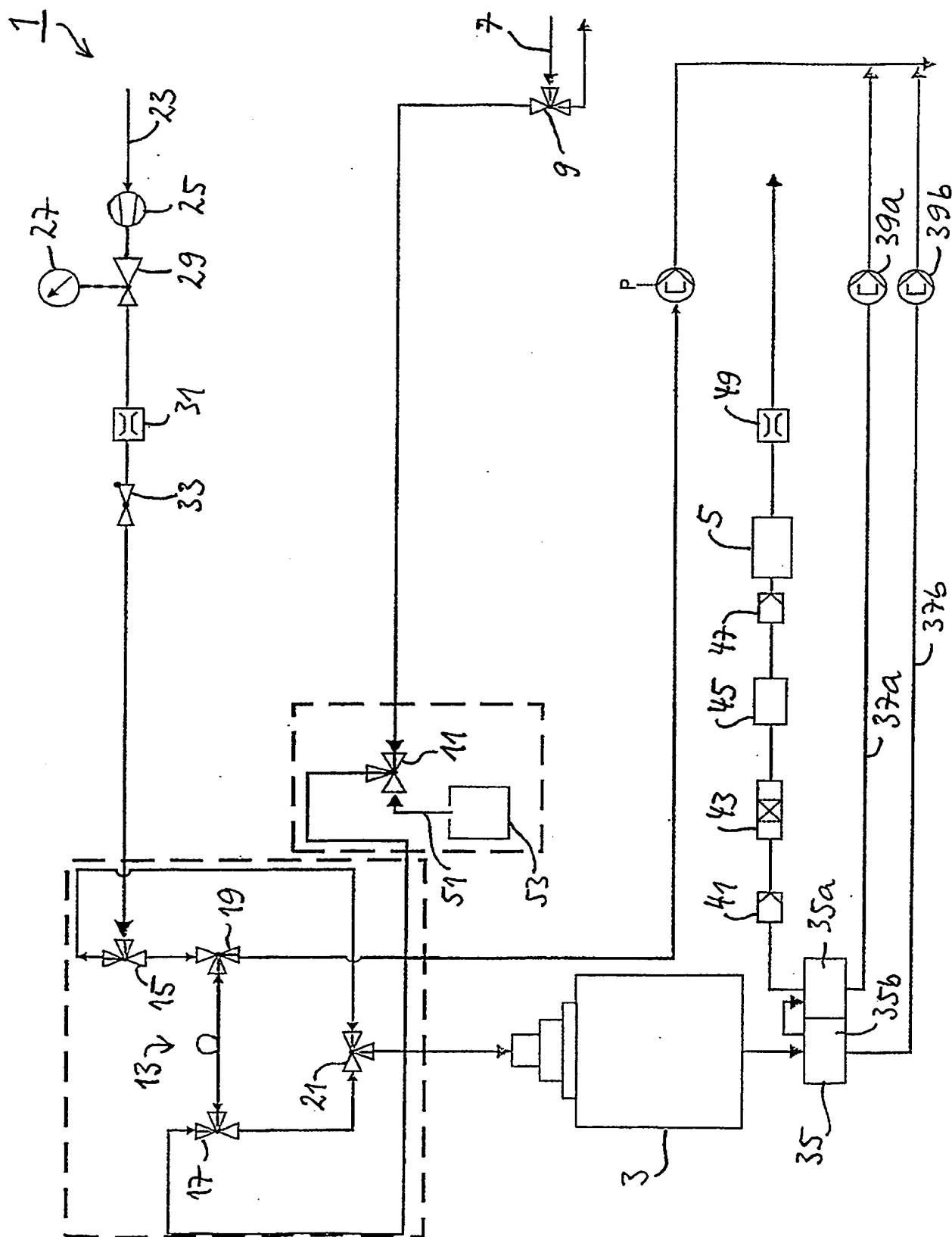
10. Anordnung nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet, dass

- 10 -

die Gasflasche mit einem Schlauchabschnitt vorbestimmten Volumens verbindbar ist, der einen Abschnitt des Strömungsweges des Transportgases bildet.

- 5 11. Anordnung nach Anspruch 9 oder 10,
dadurch gekennzeichnet, dass
an den Strömungsweg des Transportgases eine Mehrzahl von das Kalibrier-
gas in unterschiedlichen Konzentrationen enthaltenden Gasflaschen einzeln
absperrbar angeschlossen ist.

10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/013865

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 G01N33/18 G01N33/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 43 09 646 A1 (SHIMADZU CORP., KYOTO, JP) 30 September 1993 (1993-09-30) cited in the application	8
Y	page 1, lines 6-19; figures 1a,1b	1-7
A		9-11
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 11, 28 November 1997 (1997-11-28) & JP 09 178723 A (SHIMADZU CORP), 11 July 1997 (1997-07-11) abstract; figure	1-7
X	EP 0 512 238 A (HARTMANN & BRAUN AKTIENGESELLSCHAFT) 11 November 1992 (1992-11-11) column 5, lines 25-47; figure	1,2,4-7
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 April 2005

Date of mailing of the international search report

22/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wilhelm, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/013865

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 730 153 A (ISCO, INC) 4 September 1996 (1996-09-04) column 7, lines 28-39; figures 1,2	1-11
A	DE 100 12 730 C1 (FIEBIG, RAINER; SCHULZE, DETLEF; BAUMANN, LARS) 5 July 2001 (2001-07-05) column 4, lines 33-39; figure 1	1-11
A	DE 23 62 773 A1 (WOELFEL, PETER, DIPL.-CHEM; SONTHEIMER, HEINRICH, PROF. DR; 7500 KARLS) 19 June 1975 (1975-06-19) page 9, lines 1-5; figure	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/013865

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4309646	A1	30-09-1993	JP 2541418 B2 JP 5273194 A US 5425919 A	09-10-1996 22-10-1993 20-06-1995
JP 09178723	A	11-07-1997	NONE	
EP 0512238	A	11-11-1992	DE 4115425 C1 EP 0512238 A1 US 5340542 A US 5292666 A	27-08-1992 11-11-1992 23-08-1994 08-03-1994
EP 0730153	A	04-09-1996	US 5531961 A EP 0730153 A2 US 6123904 A US 5994146 A US 5733789 A	02-07-1996 04-09-1996 26-09-2000 30-11-1999 31-03-1998
DE 10012730	C1	05-07-2001	NONE	
DE 2362773	A1	19-06-1975	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/013865

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 G01N33/18 G01N33/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	DE 43 09 646 A1 (SHIMADZU CORP., KYOTO, JP) 30. September 1993 (1993-09-30) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeilen 6-19; Abbildungen 1a, 1b	8
Y		1-7
A		9-11
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1997, Nr. 11, 28. November 1997 (1997-11-28) & JP 09 178723 A (SHIMADZU CORP), 11. Juli 1997 (1997-07-11) Zusammenfassung; Abbildung	1-7
X	EP 0 512 238 A (HARTMANN & BRAUN AKTIENGESELLSCHAFT) 11. November 1992 (1992-11-11) Spalte 5, Zeilen 25-47; Abbildung	1, 2, 4-7
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. April 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/04/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Wilhelm, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/013865

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 730 153 A (ISCO, INC) 4. September 1996 (1996-09-04) Spalte 7, Zeilen 28-39; Abbildungen 1,2	1-11
A	DE 100 12 730 C1 (FIEBIG, RAINER; SCHULZE, DETLEF; BAUMANN, LARS) 5. Juli 2001 (2001-07-05) Spalte 4, Zeilen 33-39; Abbildung 1	1-11
A	DE 23 62 773 A1 (WOELFEL, PETER, DIPL.-CHEM; SONTHEIMER, HEINRICH, PROF. DR; 7500 KARLS) 19. Juni 1975 (1975-06-19) Seite 9, Zeilen 1-5; Abbildung	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013865

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4309646 A1	30-09-1993	JP 2541418 B2 JP 5273194 A US 5425919 A	09-10-1996 22-10-1993 20-06-1995
JP 09178723 A	11-07-1997	KEINE	
EP 0512238 A	11-11-1992	DE 4115425 C1 EP 0512238 A1 US 5340542 A US 5292666 A	27-08-1992 11-11-1992 23-08-1994 08-03-1994
EP 0730153 A	04-09-1996	US 5531961 A EP 0730153 A2 US 6123904 A US 5994146 A US 5733789 A	02-07-1996 04-09-1996 26-09-2000 30-11-1999 31-03-1998
DE 10012730 C1	05-07-2001	KEINE	
DE 2362773 A1	19-06-1975	KEINE	